

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-141233

⑬ Int. Cl.⁵

B 01 J 23/46
C 22 C 5/04
H 01 M 4/90

識別記号

3 0 1 M
M

庁内整理番号

8017-4G
8722-4K
9062-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)5月14日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電極触媒

⑯ 特 願 平2-262921

⑰ 出 願 平2(1990)9月29日

⑱ 発 明 者 ボール ストンハルト アメリカ合衆国 06443 コネチカット州 マジソン コ
テッジ・ロード 17、ビー・オー・ボックス 1220

⑲ 発 明 者 渡 辺 政 廣 山梨県甲府市北新1-2-10

⑲ 発 明 者 山 本 信 夫 神奈川県平塚市新町2-73 田中貴金属工業技術開発セン
ター内

⑳ 出 願 人 ストンハルト・アソシ アメリカ合衆国 06443 コネチカット州 マジソン コ
エーツ・インコーポレ
ーテッド
テッジ・ロード 17、ビー・オー・ボックス 1220

㉑ 代 理 人 弁理士 森 浩 之
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

電極触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 無機質担体上に、白金-パラジウム-ルテニウムから成る三元合金を担持させて成る電極触媒。

(2) 前記三元合金が、白金10~50原子%、パラジウム10~50原子%及びルテニウム10~50%から成る請求項1に記載の電極触媒。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、各種化学反応特に燃料電池の電極触媒として使用される三元触媒に関するものである。

(従来技術とその問題点)

従来から燃料電池の負極用電極触媒としては白金単味の電極物質を担持させたカーボン触媒が広く使用されている。

しかし、燃料電池の負極用ガスとしては液化天然ガス(LNG)等の改質ガスが使用され、該ガ

ス中には一酸化炭素(CO)ガスが含有されている。

白金は一酸化炭素ガスを吸着し易く低温では著しい被毒を受ける。

該被毒を回避するため燃料電池の使用時の温度を190℃以上として一酸化炭素の影響を少なくしている。

このように白金単味触媒を有する燃料電池では一酸化炭素による影響を少なくするために必要以上の高温での反応を行わせ、該高温反応に伴う種々の不利な操業条件を強いられ、更に該条件下でも前記被毒は完全には回避できず、分極が進行して電極性能の低下を招来している。

また、固体高分子電解質(SPE)を用いた燃料電池は電解質の耐熱制限から操作温度は低く単味白金の一酸化炭素被毒を避け難いという問題がある。

これらの問題を解決するために、白金パラジウムあるいは白金ルテニウム合金から成る触媒が、従来から知られている。

BEST AVAILABLE COPY

しかし、これらの触媒を用いることによる改善も不満足なものであり、更に改善が望まれている。
(発明の目的)

本発明は、前述の従来技術の欠点を解消し、耐一酸化炭素被毒性に優れ、かつ製造コストの低い電極触媒特に燃料電池用電極触媒を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、無機質担体上に、白金-パラジウム-ルテニウムから成る三元合金を担持させて成る電極触媒である。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明に係わる電極触媒を使用することにより白金粒子の一酸化炭素による被毒が大幅に抑制される。

この理由は明確ではないが、次のように推測される。

三元合金表面上に吸着した一酸化炭素はパラジウム及びルテニウムによって容易に離脱することが可能になり、被毒を受けにくいと考えられるた

めである。

本発明に係わる電極触媒は、無機質担体上に實質的に白金、パラジウム及びルテニウムから成る触媒が担持されており、該触媒貴金属以外に電池性能に悪影響を与えない少量の他の貴金属や卑金属あるいは他の不純物を含有していてもよい。

前記触媒の組成は好ましくは白金10～50原子%、パラジウム10～50原子%及びルテニウム10～50原子%であり、より好ましくはそれぞれ50原子%、25原子%及び25原子%であるかもしくはそれぞれ25原子%、25原子%及び50原子%である。

前記各貴金属を担持させる担体は、多孔質無機物質であれば特に限定されないが、貴金属をそのまま担持させる場合にはシリカやアルミナ等の無機酸化物担体やカーボン担体を使用することが最も好ましい。

これらの貴金属を担体上に担持させる方法は特に限定されず、従来の熱分解法つまり各貴金属の化合物を溶解した溶液を塗布等により担体上に被覆した後、該担体を熱処理して被覆された前記貴

金属化合物を分解して対応する貴金属に変換する方法を使用することも可能である。

しかし熱処理を行うと貴金属粒子が凝集して表面積が低下して電極性能が劣化するため、より均一で高性能の三元触媒を得るためには次の方法によることが好ましい。

まず、白金含有イオンの溶液例えば塩化白金酸水溶液、パラジウム含有イオンの溶液例えば塩化パラジウム酸水溶液及びルテニウム含有イオンの溶液例えば塩化ルテニウム酸水溶液を無機質担体好ましくはカーボン担体に含浸させ前記白金含有イオン、パラジウム含有イオン及びルテニウム含有イオンを還元して前記カーボン担体上に各金属を析出させ、あるいは前記カーボン担体への含浸に先立って前記塩化白金酸、塩化パラジウム酸及び塩化ルテニウム酸を還元し還元された金属を前記カーボン担体上へ析出させるが、還元反応において強い還元剤を使用すると、生成する金属の粒径が大きくなり、単位重量当たりの表面積がかなり減少してしまう。

そのため弱い還元剤である例えばチオ硫酸又はそのナトリウム塩 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を利用して金属の表面積減少を抑制することが好ましい。

該チオ硫酸又はそのナトリウム塩は、水溶液中の前記各金属含有イオンである塩化白金イオン、塩化パラジウムイオン及び塩化ルテニウムイオンと反応して微細に分割された高表面積の金属ゾルを生成する。

このゾルを前記カーボン担体上に吸着させ、乾燥等の適宜の操作を経て金属が担持されたカーボン担体を得ることができる。

つまり、前記溶液がほぼ不透明になったところで前記カーボン担体を加え、生成するスラリーを例えば超音波攪拌器を使用して攪拌して前記溶液相を前記カーボン担体の孔へ進入させる。

この操作により濃厚なスラリーが形成され、これは懸濁のまま維持され沈殿することは殆どない。

このスラリーを例えば75～80℃で1～3日乾燥して水を除去すると反応副生物の塩を含む乾燥粉末が得られる。

この乾燥した触媒を例えば100～200 mlの蒸留水で数回抽出して前記副生物を溶解して除くことができる。

このように製造された触媒は大きな表面積を有している。

以下、本発明に係わる実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

(実施例1)

白金、パラジウム及びルテニウムの触媒中における原子比が25:25:50となるよう以下の方法で白金合金触媒約10 gを調製した。

所定量の塩化白金酸、塩化パラジウム酸、塩化ルテニウム酸を150 mlの水に溶解し、該溶液に所定量のチオ硫酸ナトリウムを溶解した150 mlの液を加え、攪拌して混合液とした。

一方触媒担体となるカーボンブラック約10 gを100 mlの水に懸濁させたスラリーを前記混合液中に加えた。

該スラリーを75～80℃のオープン中で一晚乾燥し、得られた粉末を10%の水素を含有するガス（残部

窒素）気流中で250℃、30分間還元し、更に温度を600℃に上昇させて各金属を合金化させた。

このとき合金粒径は約30 Åで、触媒中の白金濃度は約5重量%であった。

この合金触媒にテトラフルオロエチレンとの重量比が7:3となるようにテトラフルオロエチレンディスパーション液を加え、撥水处理したカーボンシート上に塗布、焼成し電極を作製した。

表-1 燃料電池用電極触媒の負極特性

単位: mV

電流密度	温度	160℃		180℃		200℃	
		A	B	A	B	A	B
0.1 A/cm ²		5	3	4	2	2	1
0.2 A/cm ²		10	6	6	3	5	2
0.3 A/cm ²		15	9	10	5	7	3
0.5 A/cm ²		31	15	20	10	14	7
1.0 A/cm ²		60	28	40	20	27	13

A: 2% CO/28% CO₂/70% H₂

B: 30% CO₂/70% H₂

このとき白金、パラジウム及びルテニウムの担持量は、順に0.1 mg/cm²、0.054 mg/cm²及び0.104 mg/cm²であった。

この電極を100%リン酸を電解質とする半電池を組立て種々の条件で電極電位を測定した。その結果を表-1に示す。

(実施例2)

実施例1における白金、パラジウム及びルテニ

ウムの原子比を50:25:25となるようにして、同様に触媒及び電極を作製し、電極電位を測定した。その結果を表-2に示す。

このとき触媒中の白金濃度は5重量%であり、電極中の白金、パラジウム及びルテニウムの担持量はそれぞれ0.1 mg/cm²、0.27 mg/cm²及び0.26 mg/cm²であった。

(従来例1)

表-2 燃料電池用電極触媒の負極特性

単位: mV

電流密度	温度	160℃		180℃		200℃	
		A	B	A	B	A	B
0.1 A/cm ²		6	3	4	2	2	1
0.2 A/cm ²		12	6	6	4	6	3
0.3 A/cm ²		16	9	11	6	9	4
0.5 A/cm ²		29	13	22	11	15	8
1.0 A/cm ²		59	25	42	19	30	14

A: 2% CO/28% CO₂/70% H₂

B: 30% CO₂/70% H₂

表-3 燃料電池用電極触媒の負極特性

単位: mV

電流密度	温度	160℃		180℃		200℃	
		A	B	A	B	A	B
0.1 A/cm ²		10	6	7	4	5	3
0.2 A/cm ²		20	12	14	9	10	6
0.3 A/cm ²		31	18	23	14	16	10
0.5 A/cm ²		63	29	49	22	31	16
1.0 A/cm ²		130	62	96	55	72	40

A: 2% CO/28% CO₂/70% H₂

B: 30% CO₂/70% H₂

実施例1と同様の方法で白金量を2倍にして白金のみを担持した触媒を調製した。

このとき触媒中の白金濃度は10重量%であった。

又電極中の白金担持量は0.2 mg/cm²であった。

この電極を使用して実施例1と同様に電極電位を測定した。その結果を表-3に示した。

(従来例2)

実施例1と同様の方法で白金量を1.5倍にして

白金及びパラジウムの触媒中における原子比が50:50となるように触媒を調製した。

このとき触媒中の白金濃度は7.5重量%であった。

又電極中の白金担持量は0.15mg/cm²であった。

この電極を使用して実施例1と同様に電極電位を測定した。その結果を表-4に示す。

(従来例3)

表-4 燃料電池用電極触媒の負極特性

単位: mV

電流密度	温度	160℃		180℃		200℃	
		A	B	A	B	A	B
0.1 A/cm ²		6	4	5	3	4	2
0.2 A/cm ²		18	7	10	6	8	5
0.3 A/cm ²		28	13	20	10	14	9
0.5 A/cm ²		46	21	36	16	23	12
1.0 A/cm ²		90	40	70	33	49	25

A: 2% CO/28% CO₂/70% H₂
B: 30% CO₂/70% H₂

表-5 燃料電池用電極触媒の負極特性

単位: mV

電流密度	温度	160℃		180℃		200℃	
		A	B	A	B	A	B
0.1 A/cm ²		6	4	6	2	3	2
0.2 A/cm ²		15	7	10	6	7	4
0.3 A/cm ²		22	12	16	9	12	8
0.5 A/cm ²		41	20	32	16	20	10
1.0 A/cm ²		87	39	68	34	45	22

A: 2% CO/28% CO₂/70% H₂
B: 30% CO₂/70% H₂

パラジウムをルテニウムに代えたこと以外は従来例2と同様に触媒の調製を行い、白金とルテニウムの原子比が50:50である触媒を得、同様にして電極電位の測定を行った。

このとき触媒中の白金濃度は7.5重量%であった。

又電極中の白金担持量は0.15mg/cm²であった。その結果を表-5に示す。

表-1、表-2及び表-3より、実施例1及び実施例2の白金-パラジウム-ルテニウム三元合金触媒を使用すると、従来例1の白金単味の触媒と比較して0.5 A/cm²以上の電流密度では電極電位は約半分以下となることが判り、その電極性能の優秀性が確認された。

又、表1、2、4、5より実施例1及び実施例2の三元合金触媒を使用すると従来例2及び従来例3の白金パラジウム及び白金ルテニウム二元合金と比較して、その電極性能の優秀性が確認されたことが判る。

(発明の効果)

本発明は、従来の電極触媒に換えて白金-パラジウム-ルテニウムを電極活性物質として使用するようにしている。

従来の電極触媒は、特に一酸化炭素による被毒が著しく大きく、そのセル電圧の降下を引き起こしている。

本発明では、白金の他にパラジウム及びルテニウムを添加することにより、白金の一酸化炭素ニヨル被毒をかなりの程度抑制した運転を可能にするものである。

特許出願人 ストンハルト・アソシエーツ・
インコーポレーテッド

同代理人 弁理士 森 浩 之



BEST AVAILABLE COPY

第1頁の続き

⑫発明者	中村	俊秀	神奈川県平塚市新町2-73	田中貴金属工業技術開発センター内
⑬発明者	原	範明	神奈川県平塚市新町2-73	田中貴金属工業技術開発センター内
⑭発明者	鶴見	和則	神奈川県平塚市新町2-73	田中貴金属工業技術開発センター内

BEST AVAILABLE COPY